

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-025319

(43)Date of publication of application : 02.02.1993

(51)Int.Cl.

C08K 5/46
A01N 25/22
A01N 43/80
C08K 3/22
C08L101/00

(21)Application number : 03-201133

(71)Applicant : DAIWA KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 17.07.1991

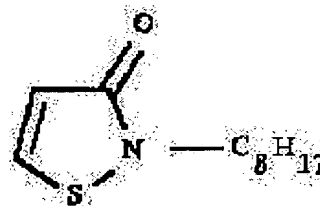
(72)Inventor : FUJITA RYUZO
TSURUOKA MASAFUMI
MURAMATSU TAKAHIRO
KOYAMA YUKIYOSHI
SOMEYA NORIHISA

(54) MILDEW-PROOFING AGENT COMPOSITION FOR PLASTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent resistance to decomposition and discoloration and useful for agricultural film, appliances, etc., by adding zinc oxide to octylisothiazolinone.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by adding 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one of formula and zinc oxide to a plastic such as PE, PP, PVC or polyurethane resin. The ratio of the compound of formula to the zinc oxide is preferably 1 to 1-20 and the temperature to knead the compound of formula and zinc oxide into the plastic is preferably 160-300°C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3150722

[Date of registration]

19.01.2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-25319

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/46	K B W	7167-4 J		
A 0 1 N 25/22		6742-4 H		
43/80	1 0 2	8930-4 H		
C 0 8 K 3/22	K A E	7167-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-201133

(22) 出願日 平成3年(1991)7月17日

(71) 出願人 000208260

大和化学工業株式会社

大阪府大阪市東淀川区上新庄3丁目1番11号

(72) 発明者 藤田 龍三

千葉県市川市東和田2丁目14番2号

(72) 発明者 鶴岡 理文

千葉県市川市南八幡1丁目4番4号

(72) 発明者 村松 高広

東京都江戸川区中央4丁目17番28号

(72) 発明者 小山 幸好

千葉県市川市宝1丁目16番8号

(74) 代理人 弁理士 清水 猛

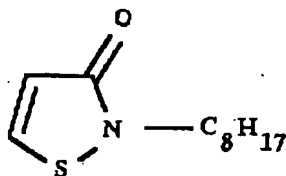
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック用防黴剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 抗菌、防黴剤2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンをプラスチックへの練り込みに応用するときの加工温度が高温であるために起こる分解、およびそれに伴う変色を防止する目的で、酸化亜鉛を併用してなるプラスチック用防黴剤組成物を提供する。

【構成】 下記式の2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンに酸化亜鉛を加えてなることを特徴とするプラスチック用防黴剤組成物。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンに酸化亜鉛を加えてなることを特徴とするプラスチック用防衛剤組成物。

【請求項2】 プラスチックがポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂である請求項1記載のプラスチック用防衛剤組成物。

【請求項3】 プラスチック練り込み時の温度が160～300℃である請求項1記載のプラスチック用防衛剤組成物。

【請求項4】 2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンと酸化亜鉛の配合比率が1:1～1:20である請求項1記載のプラスチック用防衛剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

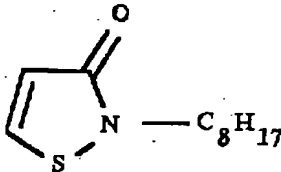
【産業上の利用分野】本発明は、抗菌、防衛剤2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンをプラスチックへの練り込みに応用するときの加工温度が高温であるために起こる分解、およびそれに伴う変色を防止する目的で、酸化亜鉛を併用してなるプラスチック用防衛剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】下記化1

【0003】

【化1】



【0004】で示される2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンは、優れた抗菌、防衛性を有しているために、塗料をはじめ一般工業用に広く応用されている。この化合物を抗菌、防衛剤として使用する方法は、有機溶剤に溶解または界面活性剤の添加により、水中に乳化分散させるようにした後、塗料、糊料などへの直接添加、あるいはその稀釈液を繊維製品、プラスチック製品、木材製品、皮革製品、紙製品、竹製品その他抗菌、防衛性を必要とするものに対し浸透、塗布またはスプレーなどで表面あるいは内部まで浸透させる方法によって処理を行っていた。また、処理時に樹脂液などの併用により耐水性和耐洗濯性を付与し、長期間の効力持続性を持たせていた。これらの方法においてプラスチックへの処理方法として、表面処理では薬剤の吸収が悪く長期間の効力維持が困難である。そのため内部への練り込みが考えられる。内部に練り込めば、薬剤の種類によっては半永久的な効果も望めるわけであるが、プラスチック練

2

り込み時の温度が200～250℃あるいはそれ以上とかなり高温になるので、その温度に耐えなければならぬ。現在、このような高温において使用できる化合物としては、銀、銅系の無機化合物が主体で、一部ヒ素系化合物もあるが、毒性に問題がある。一般の有機化合物は、熱に対して比較的弱い。特に200℃以上になると分解変質するものが多い。また、このような高温で練り込みを行うときは、熱による化合物の揮散もあって、充分な効果を期待することができない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機化合物は一般的に酸素、紫外線および熱に対して影響を受けやすいものが多い。この中で特に熱に対しては、特定の化合物を除いて着色、分解するものが多い。有機化合物を構造的に見ると、脂肪族系、芳香族系共に構造中に窒素、硫黄、ハロゲンを含む化合物や、二重結合、三重結合をもつ不飽和化合物のほか、エステル、アルデヒド、フェノール系化合物、また、複素環式化合物等は影響を受けやすいものである。抗菌防衛剤にはこういう化合物が比較的多いので、使用に際しては充分な注意が必要である。

【0006】プラスチックへの練り込みに際して分解、変色が起こると効力の低下は勿論であるが、プラスチックに対して着色あるいは物性の変化が見られるのが通例である。このほかに、分解ガスのための臭気あるいは刺激臭と作業環境に大きな影響を与えることがある。

【0007】2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンも単独使用のときには、高温による変色および悪臭を発生し、効力の低下とプラスチックへの着色のために実用に供することができない。このために、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンの熱に対する安定剤の併用が望まれるのである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンの耐熱性改良剤について研究を進めた結果、酸化亜鉛がプラスチックへの練り込みにおいて、耐熱性改良剤としての効力が大きく、併せてプラスチック練り込み時における変色および分解を抑制することを発見し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンに酸化亜鉛を加えてなることを特徴とするプラスチック用防衛剤組成物である。酸化亜鉛は、局所の収れん作用や皮膚の保護作用および軽度の防腐作用を有するものであり、古くから医薬品、化粧品の原料として使用されている。この酸化亜鉛は、食品容器包装等に使用できる物質の表（ポジティブリスト）に記載されているが、ほとんどのプラスチックに添加できる物質であり、酸化亜鉛を併用しないときの2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンの耐熱性は140～160℃であったが、酸化亜鉛を併用すると

きは200～280℃位まで分解、変質が少なく、プラスチックにあまり着色することがなく、抗菌、防霉性に優れた効果を示した。

【0010】2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンと酸化亜鉛の配合比率は1:1～1:20、好ましくは1:2～1:10である。この比率をもってマスターバッチを作り、プラスチックに練り込むときは、ほとんど着色することもない製品が得られる。本発明化合物のプラスチックへの練り込みに応用する方法としては、直接添加あるいはマスターバッチにしてから添加する10方法いずれでもよい。また、練り込みに際し、可塑剤、炭酸カルシウムその他天然鉱物質を併用することも可能である。

【0011】本発明は、この他に防虫剤、殺菌防霉剤、消臭剤、着香料、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤を添加することができる。このようにして2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを配合したプラスチックは、家庭用電化製品および日用品類、衣料品、漁網、ロープ、天幕、シート、包装用フィルムまたOA機器、コンピューター関係の部品に使用されるプラスチックが、微生物で大きな故障の原因ともなっている。このほか一般の伝染の被覆用あるいは農業用フィルム、水道などに使用される塩化ビニル管、地下ケーブルなどのほか海底道路、トンネル、地下鉄内部、都会の地下街など、微生物の発生し易いところで使用されるプラスチック類の微生物発生防止により、材料の脆化を防ぐことができるなど、その応用範囲は計り知れないものがある。また、その効果は細菌、微生物発生防止による衛生的なことに加え、その耐用年数を延長することにもつながるものである。

【0012】

【作用】プラスチックに抗菌、防霉剤として2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを練り込む際に、プラスチックの溶融温度によって部分的な分解が起こるために黄変する。これが原因でプラスチックを着色するのである。さらに分解が進むと、分解によって生じ*

配合および練り込み時の着色度

	薬剤%	酸化亜鉛%	炭酸カルシウム%	着色度
薬剤No.1	10.0	60.0	30.0	微
薬剤No.2	10.0	30.0	60.0	少
薬剤No.3	10.0	0	90.0	大
薬剤No.4	0	0	100.0	なし

【0016】上記試作フィルムを使用して抗菌、防霉性の比較試験を行った。その試験方法は次のとおりである。

①抗菌試験方法：JIS L 1902ハロー法による。

*た揮発性物質による悪臭、刺激臭によって作業環境が悪化するほか、プラスチックの着色度も進むことになる。このような現象は、プラスチックの物性の低下と共に商品価値が失われる結果となる。また、部分的ではあっても、分解によって抗菌、防霉性の低下を伴うことは明らかである。2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンのプラスチックへの添加量は0.01～0.1重量%（以下、すべて重量%で示す）で、これに対し5～10倍量の酸化亜鉛を添加してプラスチックに練り込むときは、ほとんど着色もなく、物性に影響することもない。さらに、酸化亜鉛を併用することによって、抗菌、防霉性の効力増強効果も期待できるものである。

【0013】プラスチックとしてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂など広範囲に応用することができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。

20 実施例1

2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン 10部に微粉末酸化亜鉛60部および炭酸カルシウム30部を加えた後、予め良く混合したものを乳鉢で摺りつぶしながら良く混合する。この混合物1部を99部のポリプロピレンベレットに添加した後ラボプラストミル（株）東洋製機製作所）押出フィルム製造試験機により、温度200～220℃において、厚さ30ミクロンのフィルムを試作した。対象として2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン 10部に対し酸化亜鉛30部、炭酸カルシウム60部および酸化亜鉛0部のものは残り90部を総て炭酸カルシウムとして同一条件でフィルムを試作した。上記試作品について、練り込み時の着色度について調べた結果を示すと、表1のとおりである。

【0015】

【表1】

試験に供した菌種

staphylococcus aureus ATCC 6538P

②防霉試験方法：JIS Z 2911による。

試験に供した菌

50 Aspergillus niger FERM s-1

Penicillium citrinum FERM s-5

*【表3】

Cladosporium herbarum FERM s-8

上記の試験による抗菌試験結果は表2に示すとおりであり、また、防黴試験結果は表3に示すとおりである。

【0017】

【表2】

抗菌試験結果

	細菌試験
薬剤 No. 1	ハロー あり
薬剤 No. 2	" あり
薬剤 No. 3	" なし
薬剤 No. 4	" なし

10

【0018】

*

防黴試験結果

	薬剤 No. 1	薬剤 No. 2	薬剤 No. 3	薬剤 No. 4
A. Niger	3-3	3-0	1-0	1-0
P. Citrinum	3-7	3-1	2-0	1-0
C. Herbarum	3-4	3-0	2-0	1-0

【0019】上記防黴試験の判定数値は、表4に示す防黴試験判定の表示方法によるものである。

※【0020】

※【表4】

防黴試験判定の表示方法

黴抵抗性表示	黴の発育
3	試料に接種した黴の発育が認められない。
2	試料に接種した黴の発育面積が試料の1/3を超えない
1	試料に接種した黴の発育面積が試料の1/3を超える

(註) 黴抵抗性試験(JIS Z-2911)の表示方法において、表示3でさらに阻止帯がある場合に、その阻止帯の大きさをmm数で右側に表示する。

【0021】実施例2

実施例1と同じ条件で、ポリプロピレンベレットの代わりに軟質塩化ビニールベレットを使用し、温度150～170℃において、厚さ30ミクロンのフィルムを試作した。

【0022】上記試作品について、練り込み時の着色度および抗菌試験結果を示すと、表5のとおりであり、また、防黴試験結果は表6のとおりである。なお、抗菌、防黴試験方法は実施例1に準じて行った。

【0023】

【表5】

練り込み時の着色度および抗菌試験結果

	着色度	細菌試験
薬剤 No. 1	なし	ハロー あり
薬剤 No. 2	微	ハロー あり
薬剤 No. 3	中	ハロー あり
薬剤 No. 4	なし	ハロー なし

【0024】

【表6】

7
防黴試験結果

8

	薬剤 No. 1	薬剤 No. 2	薬剤 No. 3	薬剤 No. 4
A. Niger	3-5	3-0	1-0	1-0
P. Citrinum	3-8	3-1	2-0	1-0
C. Herbarum	3-4	3-0	2-0	1-0

【0025】実施例3

*【表6】

実施例1と同じ条件で、ポリプロピレンベレットの代わり
りにポリエチレンベレットを使用し、温度160~180℃において、厚さ30ミクロンのフィルムを試作した。

【0026】上記試作品について、練り込み時の着色度および抗菌試験結果を示すと、表7のとおりであり、また、防黴試験結果は表8のとおりである。抗菌、防黴試験方法は実施例1に準じて行った。

【0027】

【表7】

練り込み時の着色度および抗菌試験結果

20

	着色度	細菌試験
薬剤 No. 1	なし	ハロー あり
薬剤 No. 2	少	ハロー あり
薬剤 No. 3	中	ハロー なし
薬剤 No. 4	なし	ハロー なし

【0028】

*

防黴試験結果

	薬剤 No. 1	薬剤 No. 2	薬剤 No. 3	薬剤 No. 4
A. Niger	3-3	3-0	1-0	1-0
P. Citrinum	3-5	3-1	2-0	1-0
C. Herbarum	3-1	3-0	1-0	1-0

【0029】実施例4

実施例1で使用した薬剤20部をポリエチレンベレット80部と混合した後、180~200℃で融解し、均一にした後、マスターバッチを作った。このマスターバッチをポリエチレンに添加し、実施例1と同様の方法でフィルムを試作した。試作条件は、マスターバッチ添加量0.5, 1.5, 3.5, 5.0, 10.0各重量%、温度160~180℃で、厚さ30ミクロンのフィルム

を試作した。

【0030】上記試作品について、練り込み時の着色度および抗菌試験結果を示すと、表9のとおりであり、また、防黴試験結果は表10のとおりである。抗菌、防黴試験方法は実施例1に準じて行った。

【0031】

【表9】

練り込み時の着色度および抗菌試験結果

マスターパッチ添加量	着色度	抗菌試験
0.5 重量%	なし	ハローb極微
1.5 "	なし	" あり
3.5 "	なし	" あり
5.0 "	なし	" あり
10.0 "	微	" あり

【0032】

【表10】

防黴試験結果

	0.5 重量%	1.5 重量%	3.5 重量%	5.0 重量%	10.0 重量%
A. Niger	3-0	3-1	3-2	3-2	3-4
P. Citrinum	3-0	3-3	3-3	3-5	3-8
C. Herbarum	3-0	3-1	3-2	3-4	3-5

【0033】実施例5

* 【表12】

実施例1で使用した薬剤1部を99部のポリエチレンテレフタレート成型用ペレットに添加した後、270~290℃に加熱融解し、よく攪拌して均一にした後、厚さ1.0mmのプレートを試作した。

【0034】上記試作品について、練り込み時の着色度および抗菌試験結果を示すと、表11のとおりであり、また、防黴試験結果は表12のとおりである。抗菌、防黴試験方法は実施例1に準じて行った。

【0035】

30

【表11】

練り込み時の着色度および抗菌試験結果

	着色度	細菌試験
薬剤 No. 1	なし	ハロー あり
薬剤 No. 2	中	ハロー あり
薬剤 No. 3	大	ハロー なし
薬剤 No. 4	なし	2 なし

40

【0036】

*

防黴試験結果

	薬剤 No. 1	薬剤 No. 2	薬剤 No. 3	薬剤 No. 4
A. Niger	3-4	3-0	1-0	1-0
P. Citrinum	3-6	3-0	2-0	1-0
C. Herbarum	3-2	3-0	1-0	1-0

【0037】実施例6

50 実施例1で使用した薬剤1部を99部のポリスチレン成

型用ペレットに添加した後、240～260℃に加熱融解し、均一になるようによく攪拌した後、厚さ0.5mmのプレートを試作した。 * 【表14】

【0038】上記試作品について、練り込み時の着色度および抗菌試験結果を示すと、表13のとおりであり、また、防黴試験結果は表14のとおりである。抗菌、防黴試験方法は実施例1に準じて行った。

【0039】

【表13】

練り込み時の着色度および抗菌試験結果

10

	着色度	細菌試験
薬剤 No. 1	なし	ハロー あり
薬剤 No. 2	小	ハロー あり
薬剤 No. 3	大	ハロー なし
薬剤 No. 4	なし	ハロー なし

【0040】

*

防黴試験結果

	薬剤 No. 1	薬剤 No. 2	薬剤 No. 3	薬剤 No. 4
A. Niger	3-4	3-0	1-0	1-0
P. Citrinum	3-7	3-0	2-0	1-0
C. Herbarum	3-3	3-1	1-0	1-0

【0041】実施例7

プラスチックに練り込みに際し、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンとZnOの比率を表15に示すように1:1～1:20に変え、これをポリプロピレンに添加し、温度220～250℃において実施例1に示す方法で厚さ30ミクロンのフィルムを試作した。

【0042】上記試作品について、抗菌、防黴試験を行った。試験方法は実施例1に準じて行った。抗菌試験結果を表16、防黴試験結果を表17に示す。

【0043】

【表15】

配合比率（主成分：2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン）

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
主成分	1	1	1	1	1
ZnO	1	3	6	10	20

【0044】

【表16】

抗菌試験結果

	抗菌試験
No. 1	ハロー あり
No. 2	ハロー あり
No. 3	ハロー あり
No. 4	ハロー あり
No. 5	ハロー あり

*【表17】

【0045】

*

防黴試験結果

	薬剤No.1	薬剤No.2	薬剤No.3	薬剤No.4	薬剤No.5
A. Niger	2-0	3-2	3-5	3-4	3-1
P. Citrinum	3-0	3-3	3-8	3-7	3-3
C. Herbarum	3-0	3-2	3-5	3-5	3-2

【0046】

20 融温度で分解、着色の起こることを防止するためのものとして酸化亜鉛が優れた効力を発揮するが、これにより、プラスチック類の黴による総ての被害が防止できる。

【発明の効果】抗菌防黴剤として優れた効果を有する2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンをプラスチックに練り込みに応用する場合、プラスチックの溶

【手続補正書】

【提出日】平成3年9月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明は、この他に防虫剤、殺菌防黴剤、消臭剤、着香料、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤を添加することができる。このようにして2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを配合したプラスチックは、家庭用電化製品および日用品類、衣料品、漁網、ロープ、天幕、シート、包装用フィルムまたOA機器、コンピューター関係の部品に使用されるプラスチックが、黴発生で大きな故障の原因ともなっている。このほか一般の電線の被覆用あるいは農業用フィルム、水道などに使用される塩化ビニル管、地下ケーブルなどのほ

か海底道路、トンネル、地下鉄内部、都会の地下街など、黴の発生し易いところで使用されるプラスチック類の黴発生防止により、材料の脆化を防ぐことができるなど、その応用範囲は計り知れないものがある。また、その効果は細菌、黴類発生防止による衛生的なことに加え、その耐用年数を延長することにもつながるものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【表9】

練り込み時の着色度および抗菌試験結果

マスターバッチ添加量	着色度	抗菌試験
0.5 重量%	なし	ハロー 極微
1.5 "	なし	" あり
3.5 "	なし	" あり
5.0 "	なし	" あり
10.0 "	微	" あり

フロントページの続き

(72)発明者 染谷 典央
 東京都千代田区神田小川町1-7 小川町
 ハイツ303